



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06127931 A**(43) Date of publication of application: **10 . 05 . 94**

(51) Int. Cl. **C01B 33/113**  
**B01J 21/12**  
**B01J 23/85**  
**B01J 35/10**  
**C01F 7/02**  
**C10G 45/04**  
**C10G 45/12**

(21) Application number: **04303073**(22) Date of filing: **14 . 10 . 92**(71) Applicant: **TONEN CORP SEKIYU SANGYO  
KASSEIKA CENTER**

(72) Inventor: **ITO NAOYUKI**  
**MIURA TADASHI**  
**SAEKI KAZUO**  
**UEDA TOMIO**  
**HAYASHI IKUTAKA**

(54) **SILICA-ALUMINA, ITS PRODUCTION AND  
CATALYST FOR HYDROGENATION**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To improve the hydrogenation desulfurization activity for light and heavy oils and the uniform dispersibility of deposited hydrogenation metal in silica-alumina by specifying the structure, silica content, a pore volume and the total surface area with respect to the catalyst.

**CONSTITUTION:** The alumina-silica has the structure where a silica layer is formed on the surface of alumina as a nucleus and contains silica by 10-20wt.%. It has the 1st peak of the pore volume distribution in the

range of 30-300A pore diameter by a nitrogen absorption method and it has the 2nd peak in the range of 300-1500A pore diameter by a mercury forcible feeding method. The volume A of pores of 30-300A diameter including the 1st peak is in the range of 80% of the volume B of pores of 0-300A diameter by the nitrogen absorption method. Further the volume C of pores of 300-1500A diameter including the 2nd peak is in the range of 15-40% of the volume D of pores of 0-1500A diameter and the volume E of pores of 150-150000A diameter by the mercury forcible feeding method is in the range of 0.3-0.9ml/g and the alumina-silica has the total surface area of  $\geq 250\text{m}^2/\text{g}$ .

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

File  
Copy!

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 1 2 7 9 3 1

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 5 月 10 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C01B 33/113	Z	7202-4G		
B01J 21/12	M	8017-4G		
23/85	M	8017-4G		
35/10		7821-4G		
C01F 7/02	D	9040-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 4 - 3 0 3 0 7 3

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 10 月 14 日

(71) 出願人 3 9 0 0 2 2 9 9 8

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋 1 丁目 1 番 1 号

(71) 出願人 5 9 0 0 0 0 4 5 5

財団法人石油産業活性化センター

東京都港区麻布台 2 丁目 3 番 2 2 号

(72) 発明者 伊藤 直之

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 三浦 正

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1

号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 久保田 耕平 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカーアルミナとその製造方法及び水素化处理用触媒

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 軽質油に対してはもちろん、重質油に対してもすぐれた水素化脱硫活性を有し、かつ担持させた水素化金属成分の均一分散性にすぐれた水素化处理用触媒及びその触媒担体としてのシリカ含有アルミナとその製造方法を提供する。

【構成】 核としてのアルミナの表面上にシリカ層を形成した構造を有し、シリカを 10 ~ 20 重量% 含有するシリカーアルミナであって、窒素吸着法により測定した細孔直径が 30 ~ 300 Å の範囲に細孔容積分布の第 1 ピークを、水銀圧入法により測定した細孔直径が 300 ~ 1500 Å の範囲に細孔容積分布の第 2 ピークを有するとともに、さらに全表面積が 250 m<sup>2</sup>/g 以上であることを特徴とするシリカーアルミナ及びこの担体に水素化活性金属成分を担持させた触媒。およびシリカーアルミナ担体の製造法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 核としてのアルミナの表面上にシリカ層を形成した構造を有し、シリカを10～20重量%含有するシリカ-アルミナであって、窒素吸着法により測定した細孔直径が30～300Åの範囲に細孔容積分布の第1ピークを、水銀圧入法により測定した細孔直径が300～1500Åの範囲に細孔容積分布の第2ピークを有するとともに、第1ピークを含む30～300Åの範囲の直径を有する細孔の容積Aが窒素吸着法により測定した0～300Åの範囲の直径を有する細孔の容積Bの80%以上であり、該第2ピークを含む300～1500Åの範囲の直径を有する細孔の容積Cが0～1500Åの直径を有する細孔容積Dの15～40%の範囲にあり、かつ水銀圧入法により測定した150～15000Åの範囲の直径を有する細孔の容積Eが0.3～0.9ml/gの範囲にあり、さらに全表面積が250m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とするシリカ-アルミナ。

【請求項2】 核としてのアルミナの表面上にシリカ層を形成した構造を有し、シリカを10～20重量%含有するシリカ-アルミナ含有担体に少なくとも1種の水素化活性金属成分を担持させた触媒であって、窒素吸着法により測定した細孔直径が30～300Åの範囲に細孔容積分布の第1ピークを、水銀圧入法により測定した細孔直径が300～1500Åの範囲に細孔容積分布の第2ピークを有するとともに、第1ピークを含む30～300Åの範囲の直径を有する細孔の容積Aが窒素吸着法により測定した0～300Åの範囲の直径を有する細孔の容積Bの80%以上であり、該第2ピークを含む300～1500Åの範囲の直径を有する細孔の容積Cが0～1500Åの直径を有する細孔容積Dの15～40%の範囲にあり、かつ水銀圧入法により測定した150～15000Åの範囲の直径を有する細孔の容積Eが0.3～0.9ml/gの範囲にあり、さらに全表面積が250m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とする水素化処理用触媒。

【請求項3】 請求項1のシリカ-アルミナを製造する方法において、pH7～13の範囲の水酸化ナトリウム水溶液に酸性アルミニウム水溶液を45秒以内で添加混合し、この混合液を60～80℃に保持してアルミナ水和物を沈殿させる工程と、このアルミナ水和物の沈殿を含む水溶液に水溶性ケイ素化合物の水溶液を添加混合し、pH7～10の条件下、温度60～80℃に保持してアルミナ水和物沈殿上にシリカ水和物を沈着させる工程からなることを特徴とするシリカ-アルミナの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、シリカ-アルミナとその製造方法、及びシリカ-アルミナを担体とする炭化水素油の水素化処理用触媒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 炭化水素油の水素化処理用触媒としては、従来各種のものが提案されているが、その中で常圧蒸留処理油又は減圧蒸留の留出油、残渣油及びこれらの混合油の水素化精製用触媒として比較的すぐれた性能を有するものとして、特定の細孔容積分布を有するシリカを含有するアルミナ含有担体上に水素化活性金属成分を担持させたものがある（特公平3-31496号公報）。この公知触媒は、細孔直径が300Å以下のマイクロポアーと細孔直径がそれ以上のマクロポアーの両領域に細孔分布を有し、水素化脱硫と水素化脱窒素の両方の反応にすぐれた性能を有する。しかしながら、本発明者の研究によれば、この触媒の場合、重質油の水素化脱硫活性の点で未だ満足し得るものではなく、また担持させた水素化活性金属成分の担体に対する均一分散性の点でも未だ満足し得るものではないことが判明した。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来技術に見られる前記問題点を解決し、軽質油に対してはもちろん、重質油に対してもすぐれた水素化脱硫活性を有し、かつ担持させた水素化金属成分の均一分散性にすぐれた水素化処理用触媒及びその触媒担体としてのシリカ含有アルミナとその製造方法を提供することをその課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、核としてのアルミナの表面上にシリカ層を形成した構造を有し、シリカを10～20重量%含有するシリカ-アルミナであって、窒素吸着法により測定した細孔直径が30～300Åの範囲に細孔容積分布の第1ピークを、水銀圧入法により測定した細孔直径が300～1500Åの範囲に細孔容積分布の第2ピークを有するとともに、第1ピークを含む30～300Åの範囲の直径を有する細孔の容積Aが窒素吸着法により測定した0～300Åの範囲の直径を有する細孔の容積Bの80%以上であり、該第2ピークを含む300～1500Åの範囲の直径を有する細孔の容積Cが0～1500Åの直径を有する細孔容積Dの15～40%の範囲にあり、かつ水銀圧入法により測定した150～15000Åの範囲の直径を有する細孔の容積Eが0.3～0.9ml/gの範囲にあり、さらに全表面積が250m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とするシリカ-アルミナが提供される。

【0005】 また、本発明によれば、核としてのアルミナの表面上にシリカ層を形成した構造を有し、シリカを10～20重量%含有するシリカ-アルミナ含有担体に少なくとも1種の水素化活性金属成分を担持させた触媒であって、窒素吸着法により測定した細孔直径が30～300Åの範囲に細孔容積分布の第1ピークを、水銀圧

入法により測定した細孔直径が300~1500Åの範囲に細孔容積分布の第2ピークを有するとともに、第1ピークを含む30~300Åの範囲の直径を有する細孔の容積Aが窒素吸着法により測定した0~300Åの範囲の直径を有する細孔の容積Bの80%以上であり、該第2ピークを含む300~1500Åの範囲の直径を有する細孔の容積Cが0~1500Åの直径を有する細孔容積Dの15~40%の範囲にあり、かつ水銀圧入法により測定した150~150000Åの範囲の直径を有する細孔の容積Eが0.3~0.9ml/gの範囲にあり、さらに全表面積が250m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とする水素化処理用触媒が提供される。

【0006】さらに、本発明によれば、前記シリカ-アルミナを製造する方法において、pH7~13の範囲の水酸化ナトリウム水溶液に酸性アルミニウム水溶液を45秒以内で添加混合し、この混合液を60~80℃に保持してアルミナ水和物を沈殿させる工程と、このアルミナ水和物の沈殿を含む水溶液に水溶性ケイ素化合物の水溶液を添加混合し、pH7~10の条件下、温度60~80℃に保持してアルミナ水和物沈殿上にシリカ水和物を沈着させる工程からなることを特徴とするシリカ-アルミナの製造方法が提供される。

【0007】本発明の水素化処理用触媒においては、触媒担体として、核としてのアルミナの表面上にシリカ層を形成した構造を有するシリカ-アルミナ担体を用いる。この触媒におけるシリカの含有率は、水素化脱硫反応や水素化脱窒素反応における過度の分解反応に伴う水素消費量の増大又はコークの生成等を制御するために、10~20重量%の範囲に規定するのがよい。また、このアルミナは、シリカの他、他の耐火性無機酸化物、例えば、マグネシア、酸化カルシウム、ジルコニア、チタニア、ボリア、ハフニア及び結晶性ゼオライト等の一種又は二種以上を含有することができる。この場合、シリカは、触媒に必要な固体酸性度を制御する作用を示し、その具体的添加量は、所望する触媒酸強度に応じて適宜決める。シリカは、触媒に強酸点を賦与し、触媒の炭化水素分解活性を増大させるが、一方、例えば、マグネシアは、アルミナ-シリカ等が有する強酸点を減少させ、同時に弱酸点を増加させて触媒の選択性を向上させる作用を有する。前記マグネシア、酸化カルシウム、ジルコニア、チタニア、ボリア、ハフニア及び結晶性ゼオライト等の耐火性無機酸化物の含有量は、アルミナ-シリカに対して約1~10重量%の範囲が適当である。アルミナとしては、 $\gamma$ -アルミナ、 $\chi$ -アルミナ又は $\eta$ -アルミナのいずれか又はそれらの混合体を形成するものが好適である。

【0008】本発明の触媒担体として好適なシリカ-アルミナを製造するには、先ずpH7~13、好ましくは11~12.5に調整したアルカリ水溶液を調製する。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウ

ム、水酸化アンモニウム等が用いられる。水溶液中のアルカリ濃度は、通常、25~35重量%、好ましくは28~30重量%である。本発明においては、このアルカリ水溶液中に、酸性アルミニウム化合物水溶液を添加混合する。酸性アルミニウム化合物としては、アルミニウムの硫酸塩、塩化物、硝酸塩等が用いられる。水溶液中の酸性アルミニウム化合物の濃度は、通常、36~42重量%、好ましくは38~40重量%である。この場合、混合水溶液中のpHは7~11、好ましくは7~10である。本発明においては、アルカリ水溶液に対する酸性アルミニウム化合物水溶液の添加は、可及的迅速に行う。一般的には、アルカリ水溶液に対する酸性アルミニウム水溶液の添加は、45秒以内、好ましくは30秒以内に終了するように行う。

【0009】前記のようにして得られる混合水溶液は、これを温度60~80℃、好ましくは65~75℃に保持する。この場合の保持時間は、少なくとも0.5時間、好ましくは1~2時間である。このことにより、混合水溶液中には、アルミナ水和物の沈殿（ゲル）が生じる。この場合のアルミナ水和物の沈殿は、前記したように、アルカリ水溶液に対して酸性アルミニウム化合物水溶液を短時間で添加混合して形成されたものであることから、混合水溶液中全体にアルミナ水和物の綿状の沈殿物が均一に分散したものである。

【0010】本発明においては、次に、このようなアルミナ水和物の沈殿を含む混合水溶液に対し、水溶性ケイ素化合物の水溶液を添加混合する。水溶性ケイ素化合物としては、アルカリ金属ケイ酸塩や、テトラアルコキシシラン、オルソケイ酸エステル等が用いられる。アルカリ金属ケイ酸塩としては、 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ のモル比が1:2~1:4の範囲にあるケイ酸ナトリウムの使用が好ましい。水溶液中のケイ素化合物の濃度は、5~10重量%、好ましくは6~8重量%である。前記アルミナ水和物の沈殿を含む水溶液に対するケイ素化合物の添加量は、最終製品であるシリカ含有アルミナの組成に対応する量であり、シリカ-アルミナ中のシリカ含有量が10~20重量%になるような量である。アルミナ水和物の沈殿を含む水溶液とケイ素化合物の水溶液との混合溶液は、pH7~11、好ましくは7~10の条件に保持する。この場合、必要に応じて、鉍酸水溶液等のpH調節剤を添加し、混合水溶液のpHを前記範囲に保持する。この混合水溶液は、温度60~80℃、好ましくは65~75℃に保持する。その保持時間は少なくとも0.5時間であり、好ましくは1~2時間である。この操作により、アルミナ水和物上にシリカ水和物が沈着した沈殿粒子が得られる。この沈殿粒子は、液中から分離した後、常法の洗浄処理、例えば、炭酸アンモニウム水溶液及び水を用いて洗浄処理を施して不純物イオンを除去し、次いで乾燥及び焼成処理を施す。乾燥は、酸素の存在下又は非存在下で常温~200℃の温度で行う。ま

10

20

30

40

50

た、焼成は、酸素の存在下で、200～800℃、好ましくは550～650℃で行う。このようにして、核としてのアルミナ表面上にシリカ層が形成した構造を有し、以下に示した特定の特性を有するシリカーアルミナを得ることができる。

(1) 250 m<sup>2</sup>/g以上、特に255～350 m<sup>2</sup>/gの全表面積を有する。

(2) 窒素吸着法により測定した細孔直径が30～300 Åの範囲に細孔容積分布の第1ピークを有する。

(3) 水銀圧入法により測定した細孔直径が300～1500 Åの範囲に細孔容積分布の第2ピークを有する。

(4) 前記第1ピークを含む30～300 Åの直径を有する細孔の容積Aが、窒素吸着法により測定した細孔直径が0～300 Åの細孔の容積Bの80%以上、殊に、80～95%の範囲にある。

(5) 前記第2ピークを含む300～1500 Åの範囲の直径を有する細孔の容積Cが、0～1500 Åの直径を有する細孔容積Dの15～40%、好ましくは15～30%の範囲にある。

(6) 水銀圧入法により測定した150～1500 Åの範囲の直径を有する細孔の容積Eが、0.3～0.9 ml/g、好ましくは0.3～0.6 ml/gの範囲にある。

本発明の触媒は、前記性状の他、さらに、次のような特徴を有する。

(7) 水銀圧入法により測定した150～2000 Åの範囲の直径を有する細孔の容積Fが、0.3～0.9 ml/g、好ましくは0.3～0.6 ml/gの範囲にある。

(8) 窒素吸着法により測定した150～300 Åの範囲に直径を有する細孔の容積Gが、0～300 Åの範囲の直径を有する細孔の容積Bの10～30%、好ましくは15～20%の範囲にある。

(9) 窒素吸着法により測定した0～600 Åの範囲の直径を有する細孔の容積Hが、0.8～1.2 ml/gの範囲にある。

【0011】本発明のシリカーアルミナには、必要に応じ、他の金属成分、例えば、マグネシア、酸化カルシウム、ジルコニア、ボリア、ハフニア、結晶性ゼオライト等を添加することができる。これらの金属成分は、混合法により添加することができる他、従来公知の含浸法や共沈法により添加することができるが、含浸法により添加するのが好ましい。含浸法により添加する場合には、シリカーアルミナを、所定の可溶性金属成分を含む含浸溶液中に浸漬して、その金属成分をシリカーアルミナ中に所望量含浸させた後、乾燥し、焼成する。本発明の水素化処理用触媒は、前記シリカーアルミナに対して、水素化活性金属を担持させることによって得ることができる。この水素化活性金属の担持方法としては、従来公知の含浸法や、共沈法により行うことができるが、含浸法に

より行うのが好ましい。本発明の水素化処理用触媒の細孔特性は、その担体として用いるシリカーアルミナに対応するもので、本発明の触媒は、担体として用いるシリカーアルミナとほぼ同等の細孔特性を有する。

【0012】シリカーアルミナ上に担持させる水素化活性金属成分としては、元素周期律表第VIB族金属及び第VIII族金属の群から選択される一種又は二種以上の金属を選択する。すなわち、第VIB族のクロム、モリブデン及びタングステン、第VIII族の鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、オスミウム、イリジウム、ルテニウム及びロジウム等から一種又は二種以上を選択して使用する。炭化水素油の水素化脱硫のためには、特に、第VIB族金属と第VIII族金属との組合せ、例えば、モリブデン-コバルト、モリブデン-ニッケル、タングステン-ニッケル、モリブデン-コバルト-ニッケル又はタングステン-コバルト-ニッケル等の組合せを好ましく使用することができる。これらの活性金属成分に元素周期律表第VII族金属、例えばマンガン、及び第IV族金属、例えば、錫、ゲルマニウム等を添加して使用することもできる。これら水素化活性金属成分は、酸化物及び/又は硫化物として担持させることが好適である。また、担体には、触媒強度を高めるために、チタニア等を同時に担持させることもできる。金属成分の担持量としては、酸化物として、前記第VIII族金属については、触媒中約0.5～20重量%の範囲、第VIB族金属は、約5～30重量%の範囲でよい。また、触媒強度の向上のために添加する金属成分は、触媒中、0.5～1.5重量%、好ましくは0.9～1.1重量%の範囲にするのがよい。

【0013】担持金属を含浸法によりシリカーアルミナに担持させる場合、担持させる金属の種類により一液含浸法又は二液含浸法等のいずれの方法を採用してもよい。すなわち、二種以上の金属成分を担持するには、二種以上の金属成分を混合し、その混合溶液から同時に含浸（一液含浸法）させるか又は二種以上の金属成分の溶液を別々に調製し、逐次含浸させていく（二液含浸法）こともでき、本発明においてはこの金属担持法は特に制約されない。

【0014】本発明の触媒を好ましく製造するには、担体として上述したようなシリカーアルミナを担体として使用し、この担体上に先ず元素周期律表第VIII族金属の群から選択される一種又は二種以上の金属を担持させ（第1ステップ）、次いで元素周期律表第VIB族金属の群から選択される一種又は二種以上の金属を担持させる（第2ステップ）。更に詳しく説明すると、この2段階方法によると、担体上に第1ステップにて担持させる水素化活性金属成分は、元素周期律表第VIII族金属の中から選択される一種又は二種以上の金属である。即ち、第VIII族の鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、オスミウム、イリジウム、ルテニウム及びロジウム等から一

種又は二種以上が選択して使用される。好ましくは、コバルト及びニッケルが単独又は両者を組合せて使用される。第2ステップで担体に担持させる水素化活性金属成分は、元素周期律表第VIB族金属の群から選択される一種又は二種以上の金属である。即ち、第VIB族のクロム、モリブデン及びタングステンの中から一種又は二種以上が選択して使用される。好ましくはモリブデン及びタングステンが単独で又は両者を組合せて使用される。

【0015】上記第VIII族及び第VIB族の水素化活性金属成分は、酸化物及び／又は硫化物として担持させることが好適であり、前記第1及び第2ステップによる2段階担持方法では、活性金属成分の担持量は、酸化物基準で、触媒中、第VIII族金属では0.1～20重量%、好ましくは1～8重量%、より好ましくは2～5重量%である。第VIB族金属では3～30重量%、好ましくは8～25重量%、より好ましくは5～20重量%である。第VIII族金属を0.1重量%未満担持させたのでは十分な活性を有する触媒が得られず、又20重量%を超えると、担体と結合しない遊離の金属成分が増加する。第VIII族金属の遊離成分が増加すると、その後に第VIB族金属を担持させる場合に不活性の複合酸化物が生成し、第VIB族金属の分散性を低下せしめ、触媒活性を低下させる。一方、第VIB族金属が3重量%未満では活性が得られず、10重量%を超えると分散性が低下すると同時に第VIII族金属の助触媒効果が発揮されない。

【0016】上記触媒金属の担持方法において、第1及び第2ステップにおける活性金属成分の担体への担持方法としては、担体を前記金属の可溶性塩の水溶液に浸漬し、金属成分を担体に導入する含浸法を採用することができる。含浸操作としては、担体を常温又は常温以上で含浸溶液に浸漬して所望成分が十分担体に含浸する条件に保持する。含浸溶液の量及び温度は、所望量の金属が担持されるように適宜調整することができる。担持量に応じて、含浸溶液に浸漬する担体の量が決定される。本発明の触媒の形状は、円筒状、粒状又は錠剤状その他如何なるものでもよく、このような形状は、押出成形、造粒成形等の成形法に応じて決められる。成形物の直径は0.5～3.0mmの範囲が好ましい。水素化活性金属成分を含浸した担体は、含浸溶液を分離した後、水洗、乾燥及び焼成を行う。乾燥及び焼成の条件は、前記担体の場合の条件と同一でもよい。重質炭化水素油の水素化脱硫において、触媒は、使用に先立ち、予備硫化を行うことが好ましい。その方法については、後に記載する。

【0017】前記のようにして製造される触媒は、シリカを約10～20重量%含有するシリカアルミナ担体上に少なくとも一種の水素化活性金属成分を担持させた触媒であるが、以下に示す触媒性状を有することを特徴とする。

(1)  $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $255\sim350\text{ m}^2/\text{g}$ の全表面積を有する。

(2) 窒素吸着法により測定した細孔直径が $30\sim300\text{ \AA}$ の範囲に細孔容積分布の第1ピークを有する。

(3) 水銀圧入法により測定した細孔直径が $300\sim1500\text{ \AA}$ の範囲に細孔容積分布の第2ピークを有する。

(4) 前記第1ピークを含む $30\sim300\text{ \AA}$ の直径を有する細孔の容積Aが、窒素吸着法により測定した細孔直径が $0\sim300\text{ \AA}$ の細孔の容積Bの80%以上、殊に、80～95%の範囲にある。

(5) 前記第2ピークを含む $300\sim1500\text{ \AA}$ の範囲の直径を有する細孔の容積Cが、 $0\sim1500\text{ \AA}$ の直径を有する細孔容積Dの15～40%、好ましくは15～30%の範囲にある。

(6) 水銀圧入法により測定した $150\sim150000\text{ \AA}$ の範囲の直径を有する細孔の容積Eが、 $0.3\sim0.9\text{ ml/g}$ 、好ましくは $0.3\sim0.6\text{ ml/g}$ の範囲にある。

本発明の触媒は、前記性状の他、さらに、次のような特徴を有する。

(7) 水銀圧入法により測定した $150\sim2000\text{ \AA}$ の範囲の直径を有する細孔の容積Fが、 $0.3\sim0.9\text{ ml/g}$ 、好ましくは $0.3\sim0.6\text{ ml/g}$ の範囲にある。

(8) 窒素吸着法により測定した $150\sim300\text{ \AA}$ の範囲に直径を有する細孔の容積Gが、 $0\sim300\text{ \AA}$ の範囲の直径を有する細孔の容積Bの15～30%、好ましくは15～20%の範囲にある。

(9) 窒素吸着法により測定した $0\sim600\text{ \AA}$ の範囲の直径を有する細孔の容積Hが、 $0.8\sim1.2\text{ ml/g}$ の範囲にある。

【0018】シリカアルミナ及び触媒の細孔容積の測定法として使用した窒素吸着法及び水銀圧入法は、P. H. エメット他著「キャタリシス」第1巻、第123頁(ラインホルド・パブリッシング・カンパニー発行)(1959年)P. H. Emmett, et al. "Catalysis", 1, 123 (1959) (Reinhold Publishing Co.), 及び触媒工学講座、第4巻、第69頁～第78頁(地人書館発行)(昭和39年)に記載の方法による。水銀圧入法においては、触媒に対する水銀の接触角を $130^\circ$ 、表面張力を $485\text{ dyne/cm}$ とし、すべての細孔は円筒形であると仮定した。窒素吸着法に対しては多分子層吸着に基づく補正の方法が種々提案されており、その中でもB J H法[E. P. Barreiff, L. G. Joyner and P. P. Halnda, J. Amer. Chem. Soc., 73, 373 (1951)]及びC I法[R. W. Cranston and F. A. Inkley, "Advances in Catalysis," 1X, 143 (1957) (New York Academic Press)]が一般に用いられている。本発明における細孔容積に係るデータは吸着等温線の吸着側を使用し、D H法(D. Dollimore and G. R. Heal, J. Appl. Chem., 14, 109 (1964))によって計算したものである。

【0019】次に、本発明の触媒の使用による炭化水素

油の水素化精製について述べる。炭化水素油としては、直留軽油、分解軽油、減圧蒸留軽油、重質分解油等を使用することができる。減圧蒸留軽油は、常圧蒸留残渣油を減圧蒸留して得られる約 370℃～610℃の範囲の沸点を有する留分を含有する留出油であり、硫黄分、窒素分及び金属分を相当量含有するものである。例えば、中東原油減圧蒸留軽油の一例を挙げるならば、約 2～4 重量%の硫黄分、約 0.05～0.2 重量%の窒素分を含有する。重質分解油は、残渣油を熱分解して得られる約 200℃以上の沸点を有する分解油であり、例えば、接触分解装置からのライトサイクル油、残渣油のコーキング及びビスブレーキング等から得られる軽油を使用することができる。また、炭化水素油としては、硫黄分、窒素分、アスファルト分及び金属含有化合物を含有し、実質的に約 480℃以上に沸点を有するものを用いることができる。このような炭化水素油は、原油の常圧又は減圧蒸留残渣油を含有する。例えば、常圧において約 480℃以上の沸点を有する炭化水素成分が約 30～100 重量%の範囲の残渣油は、通常、約 1～10 重量%の硫黄分、約 0.1～1 重量%の窒素分、約 10～100 ppm の金属及び約 1 重量%の残留炭素分（コンラドソン）を含有する。以上のように、原料油としては、前記の如き常圧蒸留残渣油、減圧蒸留残渣油、減圧蒸留軽油、重質分解油、常圧蒸留軽油、分解軽油又はこれらの混合油を使用することができる。

【0020】反応条件は、原料油の種類、所望する脱硫率又は脱窒素率に応じて適宜選択することができる。すなわち、反応温度；約 320～420℃、反応圧力；約 30～200 kg/cm<sup>2</sup>、水素含有ガスの対原料油割合；約 100～270 リットル／リットル、及び液空間速度；約 0.2～2.0 V/H/V を採用する。水素含有ガス中の水素濃度は、約 60～100% の範囲でよい。水素化脱硫を行うにあたり、触媒は、固定床、流動床又は移動床のいずれの形式でも使用することができるが、装置面又は操作上からは固定床を採用することが好ましい。また、二基以上の複数基の反応塔を結合して水素化脱硫を行い、高度の脱硫率を達成することもできる。更に、本発明の触媒は、マクロポアに富むため、脱硫、脱窒素反応を主体とする主反応塔に付設された金属除去を目的とするカード・ドラムに脱メタル触媒として充填使用することもできる。

【0021】本発明の触媒は、使用に先立ち予備硫化を行うことが好ましい。予備硫化は、反応塔のその場において行うことができる。すなわち、焼成した触媒を含硫黄留出油と、温度；約 150～400℃、圧力（全圧）；約 20～100 kg/cm<sup>2</sup>、液空間速度；約 0.3～2.0 V/H/V 及び約 50～1500 リットル／リットルの水素含有ガスの存在下において接触させ、硫化処理の終了後含硫黄留出油を原料油に切替え原料油の脱硫に適当な運転条件に設定し運転を開始する。

硫化処理の方法としては、以上の如き方法の他に、硫化水素その他の硫黄化合物を直接触媒と接触させるか又は適当な留出油に添加してこれを触媒と接触させることもできる。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明の触媒は、その触媒性状として、前記細孔特性を有することを特徴とするが、本発明の触媒の最も大きな特徴は、細孔直径が 30～200 Å の範囲に細孔容積分布の第 1 ピークと、細孔直径が 300～1500 Å の範囲に細孔容積分布の第 2 ピークを有することである。本発明の触媒と、前記した公知触媒（特公平 3-31496 号）と比較した場合、公知触媒では第 2 ピークを有しないのに対して、本発明触媒では第 2 ピークを有する点に大きな相違があり、そして、細孔直径が 150～1500 Å の範囲の細孔容積分布が、公知触媒では 0.01～0.03 ml/g と低いのに対し、本発明の触媒の場合は、0.3 ml/g 以上という高い値を有する。本発明の触媒は、前記公知触媒と比較して、前記のような性状の相違を有し、その結果、その触媒性能において以下に示すような利点を有するものである。

（1）担持された水素化活性金属の均一分散性が高い。この理由は、本発明で担体として用いるシリカ-アルミナが、大きな比表面積を有するとともに、金属の担持性にすぐれていることによる。本発明の触媒を X 線回折により分析すると、担持させた触媒金属成分の結晶は確認されず、触媒金属成分は非晶質の状態ではシリカ-アルミナ表面に均一に分散しているものと判断される。

（2）平均細孔直径が大きいため、細孔入口のコーキングによる閉塞が起りにくく、触媒活性維持能においてすぐれている。

（3）アルミナ単独の担体に比べて、酸量が多く、酸強度が高いために、水素化分解機能を有し、水素化反応に対し立体障害となるような構造を有する難脱硫性含硫黄化合物も、容易に脱硫することができる。

【0023】本発明のシリカ-アルミナは、アルミナを核とし、その表面にシリカが層状に結合した構造を有し、前記した触媒と同等の細孔特性を有する。このものは、水素化脱硫触媒用担体として好適に使用される他、従来のシリカ-アルミナと同様に、触媒担体、吸着剤、充填剤等として用いられる。

#### 【0024】

【実施例】次に、本発明を実施例について説明する。

##### 実施例 1

純水 1.0 リットルを約 70℃に加熱し、これに水酸化ナトリウム水溶液（NaOH 169 g、純水 420 g）を添加し、pH 約 12 のアルカリ水を作った。次にこのアルカリ水に硫酸アルミニウム水溶液（硫酸アルミニウム 466 g、純水 710 g）を 5 秒以内に、加えた後、水酸化ナトリウム溶液又は硝酸溶液で pH を 8.8～9.2 に調整し、約 70℃で約 1 時間熟成した。これに

より、アルミナ水和物の沈殿（ゲル）を含む水溶液が得られた。この水溶液に、ケイ酸ナトリウム水溶液（3号水ガラス69g、純水210g）を加え必要に応じて硝酸溶液を加えpHを約9とし、温度約70℃で3時間熟成した。これにより、アルミナ水和物の表面にシリカ水和物が沈着した沈殿粒子を含むスラリー液が得られた。このスラリー液を濾過し、濾別したケーキは、濾過した後の濾液のナトリウム濃度が5ppm以下になるまで炭酸アンモニウム水溶液で洗浄した。このケーキを、80℃の混練機中で成形可能な含水量になるまで乾燥しながら混練し、押出し型成形機により、1.5mmφの円柱状ペレットに成形した。成形されたペレットは、120℃で16時間乾燥し、さらに600℃で3時間焼成して担体とした。次いで、この担体に、酸化物として、約20wt%のモリブデンが担持されるように、パラモリブデン酸アンモニウムの水溶液（モリブデン液）を含浸させ、乾燥し、550℃で焼成した。次に、酸化物として約5wt%のコバルトが担持されるように、硝酸コバルト水溶液（コバルト液）を含浸させ、乾燥し、450℃で焼成して触媒とした。

#### 【0025】実施例2

実施例1で得た成形後のペレット状担体に、酸化物として約17wt%のモリブデンが担持されるように、モリブデン液の水溶液を含浸させ、乾燥し、550℃で焼成した。次に酸化物として約3.7wt%のコバルトが担持されるように、コバルト液を含浸させ、乾燥し、温度450℃で焼成して触媒とした。

#### 【0026】実施例3

実施例1で得た成形後のペレット状担体に、酸化物として約20wt%のモリブデンが担持されるように、モリブデン液を含浸させ、乾燥し、550℃で焼成した。次に酸化物として約3.5wt%のコバルトが担持されるように、コバルト液を含浸させ、乾燥し、温度450℃で焼成して触媒とした。

【0027】前記のようにして得た各触媒の性状を比較触媒とともに、表1に示す。なお、表1において示した符号は次の内容を示す。

A：細孔直径が30～300Åの範囲にある細孔容積

B：細孔直径が0～300Åの範囲にある細孔容積

C：細孔直径が300～1500Åの範囲にある細孔容積

D：細孔直径が0～1500Åの範囲にある細孔容積

G：細孔直径が150～300Åの範囲にある細孔容積

また、表1に示した比較触媒Aは市販の脱硫触媒であり、比較触媒Bは、特公平3-31496号公報の記載に従って得られた触媒である。

【0028】実施例1の触媒及び比較触媒A、BをX線回折装置（XRD）で分析した結果、実施例1の触媒では、結晶性 $\text{CoMoO}_4$ （モリブデン酸コバルト）は検出されないのに対し、比較触媒A及びBでは金属酸化物の微結晶のピークが検出された。このことにより、本発明の触媒では、Mo及びCoの分散性がすぐれていることがわかる。

#### 【0029】

#### 【表1】



触媒性状		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較触媒 A	比較触媒 B
細孔容積分布 (ml/g)	細孔直径 (Å)					
	30~300	0.78	0.89	0.79	0.49	0.41
	0~300	0.97	0.95	0.90	0.63	0.57
	300~1500	0.27	0.16	0.26	0.007	0.008
	0~1500	1.05	1.05	1.05	0.49	0.42
	150~150000	0.50	0.33	0.47	0.021	0.025
	0~600	1.00	0.99	0.95	0.44	0.42
	150~300	0.18	0.14	0.18	0.009	0.007
平均細孔直径 (Å)		136	117	137	80	66
触媒特性	A/B (%)	80	94	88	78	72
	C/D (%)	26	15	25	1.4	1.9
	#1ピットの位置 (対応細孔直径 Å)	85	85	85	67	60
	#2ピットの位置 (対応細孔直径 Å)	600	600	600	なし	なし
	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	287	327	300	266	297
	組成 (wt%)					
	CoO	3.7	3.7	3.5	4.3	3.7
	MoO <sub>3</sub>	20.0	16.6	19.6	17.1	17.0
	SiO <sub>2</sub>	15.3	15.9	15.4	0	8.9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	残部	残部	残部	残部	残部

【0030】応用例 1

た。表 2 にその水素化脱硫条件を示す。

実施例 1 の触媒及び比較触媒 A、B を用いて、接触分解

【0031】

装置から得られた分解軽油留分の水素化脱硫処理を行っ 30 【表 2】

反応温度 (°C)	340
反応圧力 (kg/cm <sup>2</sup> G)	30
水素ガス/原料油比率 (SCF/B)	560
空間速度 LHSV (HR <sup>-1</sup> )	1.0
原料油の硫黄含有量 (wt%)	0.59
原料油の密度 (g/ml、15°C)	0.905

表 3 にその水素化脱硫処理の結果を示す。なお、水素化

【0032】

処理製品油の硫黄レベルは 0.04~0.07 wt% で 40 【表 3】

ある。

項 目	触 媒 の 種 類		
	実施例 1	比較触媒 A	比較触媒 B
相対脱硫活性(w t %)	1 3 0	1 0 0	1 2 1
相対水素消費量 (%)	9 4	1 0 0	1 0 4

## 【 0 0 3 3 】 応用例 2

実施例 1 及び比較触媒 A、B を用いて、直留軽油留分の水素化脱硫処理を行った。なお、水素化処理製品の硫黄レベルは 0. 0 1 ~ 0. 0 4 w t % である。表 4 にその

10 水素化脱硫条件を示す。

## 【 0 0 3 4 】

【表 4】

反応温度 (℃)	3 4 0
反応圧力 (kg/cm <sup>2</sup> G)	3 0
水素ガス/原料油比率(SCF/B)	5 6 0
空間速度LHSV(HR <sup>-1</sup> )	1. 0
原料油の硫黄含有量 (w t %)	0. 9 2
原料油の密度 (g/ml、15℃)	0. 8 4 3

表 5 にその水素化脱硫処理の結果を示す。なお、水素化処理製品の硫黄レベルは 0. 0 4 ~ 0. 0 7 w t % である。

## 【 0 0 3 5 】

【表 5】

項 目	触 媒 の 種 類		
	実施例 1	比較触媒 A	比較触媒 B
相対脱硫活性(w t %)	2 0 6	1 0 0	1 3 1
相対水素消費量 (%)	9 4	1 0 0	1 0 6

## 【 0 0 3 6 】 比較例 1

実施例 1 において、アルカリ水に対する硫酸アルミニウム水溶液を添加する時間を 7 0 分とした以外は同様にし

て実験を行った。この場合に得られたシリカーアルミナの特性は水素化処理触媒用担体としては比表面積が 1 8 3 m<sup>2</sup>/g と低く不満足のものであった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C10G 45/04  
45/12

識別記号 庁内整理番号  
A 2115-4H  
A 2115-4H

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 佐伯 和男  
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1  
号 東燃株式会社総合研究所内  
(72) 発明者 上田 富雄  
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1  
号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 林 郁孝  
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1  
号 東燃株式会社総合研究所内